

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53—81066

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和53年(1978)7月18日

H 01 L 21/66

99(5) A 05

6370—57

H 01 L 21/302

99(5) C 3

7113—57

発明の数 2

99(5) A 04

6370—57

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭半導体シリコンの結晶欠陥検出方法および検出液

⑫発明者 黒柳逸夫

安中市磯部3—11—20

⑯特 願 昭51—157741

⑰出 願 昭51(1976)12月27日

⑱発明者 山口久福

安中市郷原184—5

⑮出 願 人 信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

⑲代理人 弁理士 山本亮一

特 許 公 報

公 報

明 細 書

1. 発明の名称

半導体シリコンの結晶欠陥検出方法および検出液

2. 特許請求の範囲

1. 予め鏡面エツチングを施した半導体シリコン

の結晶を弗酸(50%)：炭酸酸=1000：0.1

～2.0の混液に陰イオン系界面活性剤を添加し

た検出液で処理し、再び鏡面エツチングを施す

ことを特徴とする半導体シリコンの結晶欠陥検

出方法

2. 弗酸(50%)：炭酸酸=1000：0.1～

2.0の混液に陰イオン系界面活性剤を添加して

なることを特徴とする半導体シリコンの結晶欠

陥検出液

3. 発明の詳細な説明

本発明は半導体シリコンの結晶欠陥を検出する
方法および検出液に関するものである。

半導体シリコンの結晶欠陥を検出するには、従
来無水クロム酸と弗酸との混液からなる検出液が
標準として使用され、日本工業規格にも採用され
ていた。しかしながら、この検出液には多量の六
価クロムが含まれているため、その使用または排
出の過程で職業病や公害を発生する危険性がある
という欠点があつた。

本発明は、半導体シリコンの結晶欠陥の検出に
六価クロムを全く使用しない方法ならびに検出液
を提供するものであつて、第1の発明は、予め鏡
面エツチングを施した半導体シリコンの結晶を、
弗酸(50%)：炭酸酸=1000：0.1～2.0の
混液に陰イオン系界面活性剤を添加した検出液で
処理し、再び鏡面エツチングを施すことを特徴と
する半導体シリコンの結晶欠陥検出方法であり、
第2の発明は前記組成の検出液を特徴とするもの
である。本発明によれば、六価クロムによる職業
病や公害発生の問題が全くないという注目すべき



効果が与えられる。

以下これを説明すると、今日電子工業用材料として多量に用いられている半導体シリコンの結晶欠陥を検出するには、従来無水クロム酸50gを100ccの水に溶かした溶液1容積部に対して弗酸(50%)1容積部の混酸が用いられていた。ところがこの検出液には多量の六価クロムが含まれているので、エッチング時にクロム酸がミストとなつて空气中に発散して作業環境を悪化して六価クロムによる職業病発生の危険があるほか、使用後の廃液中にも多量の六価クロムが含まれ、水質汚濁、土壌汚染等の公害の原因物質となつていた。

この発明による結晶欠陥検出液は半導体シリコンのエッチング液として従来から公知である弗酸と硝酸の二成分系混酸の組成を改良し、容積比で弗酸(50%)1000に対して濃硝酸0.1~20と、硝酸の比率を極端に少なくした混酸に、さら



くないという大きな利点がある。この発明による方法では、主処理の終った試料にさらに鏡面エッチングの後処理を施すのであつて、これにより結晶欠陥の観察が一般と容易になるという特徴がある。

実施例

FZ法によつて製造された直径50mm、方位(111)のシリコンウエハーを弗酸(50%)：硝酸(72%)：酢酸(99.5%)=3：5：3(容積比)の鏡面エッチング液で2分間鏡面エッチングの前処理をし、ついで弗酸(50%)：硝酸(72%)=1000：10(容積比)の混酸に陰イオン系界面活性剤—アルキルナフタリンスルホネートを0.1%添加した検出液で10分間主処理を施し、最後に前記鏡面エッチング液で1分間後処理をしたところ、第1図に示すようにエッチピットが鮮明にあらわれた。この場合エッチピットは正三角形形状でその一辺の長さは約30μm

特開 昭53-81066(2)

に第三成分として少量の陰イオン系界面活性剤を添加したものである。この場合の陰イオン系界面活性剤はいずれの化学組成のものでもよく、半導体シリコン結晶の選択エッチング作用を促進すると共に、エッチング液のかくはんをしなくても検出血を平準化するという顕著な効果がある。界面活性剤の濃度は0.001~0.5%程度で充分であり、0.001%以下では添加の効果がなく、0.5%以上添加しても、もはやそれ以上の効果は現れない。

半導体シリコン結晶の結晶欠陥を検出するには従来法と同様に予め検出すべき面に鏡面エッチングの前処理を施し、ついで本発明による組成の検出液で主処理を行う。主処理において結晶欠陥の選択的エッチングが行われるが、処理時間は従来5~30分であつたのが、5~20分程度の比較的短時間で済み、しかも主処理液には、重金属は一切含まれていないので職業病や公害の心配が全



であつた。また、平均エッチピット密度は $2.5 \times 10^4/\text{cm}^2$ であつた。

第2図は比較のため同じ材料を六価クロムを用いる次の従来法で検出したエッチピット拡大図である。

・前処理—弗酸(50%)：濃硝酸：酢酸(99.5%)=3：5：3(容積比)のエッチング液で3分間鏡面エッチングする。

・主処理—無水クロム酸50gを100ccの水に溶解した液1部に対して弗酸(50%)1部の混酸で15分間エッチングする。

なお、第3図は第1図の場合と同一組成の処理液と方法によつて別の種類の結晶欠陥をもつ他の試料(結晶がリネジを含んでいる点だけが異なる)について処理を施した場合の拡大図である。なお、微少欠陥(シェーロピット)や線状欠陥(ラインデフエクト)を明瞭に観察することができる。



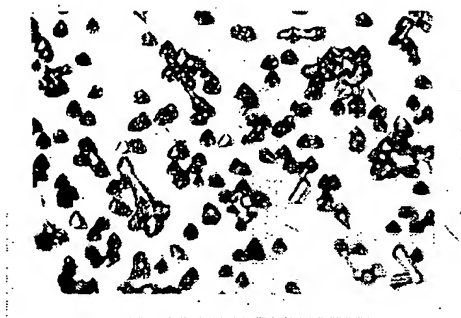
第4図は第2図と同じ試料を六価クロムを用いる従来法によつて検出したリネジを含む拡大図である。

上記説明において、主処理液の硝酸の比率は0.1ないし2.0部の範囲が適当で、結晶の種類（形状、抵抗率、方位）や欠陥の種類によつて変動するものであり、硝酸の比率が少ない液は主としてCZ結晶に、多い液は主としてFZ結晶に適している。また、硝酸の比率は線状欠陥（ラインデフェクト）検出用には0.1〜5部、微小欠陥（シヤローピット）や突起状欠陥検出用には1〜8部であり、転位（いわゆるエッチピット）リネジ検出用には6〜2.0部が最適である。

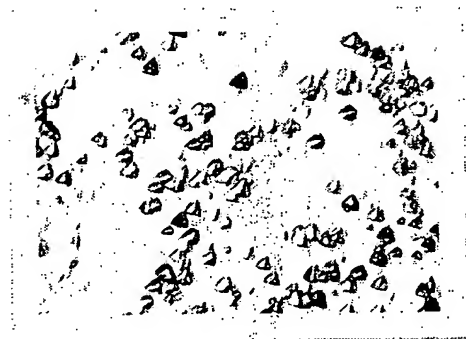
以上本発明によれば従来よりも短時間内に半導体シリコンの結晶欠陥を正確に検出でき、しかも無公害の検出液であるので、本発明は実用上の価値がきわめて大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図



第2図



特開 昭53-81066 (3)

図面はいずれも顕微鏡写真（160倍）であつて、

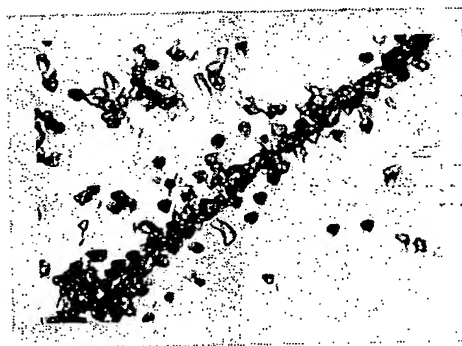
第1図は本発明の実施例の方法によつて検出したエッチピット拡大図であり、第2図は同一試料について従来法によつて検出したエッチピット拡大図である。

第3図は別の試料についての本発明方法によるエッチピット拡大図であり、第4図は第3図と同一試料についての従来法によつて検出したエッチピット拡大図である。

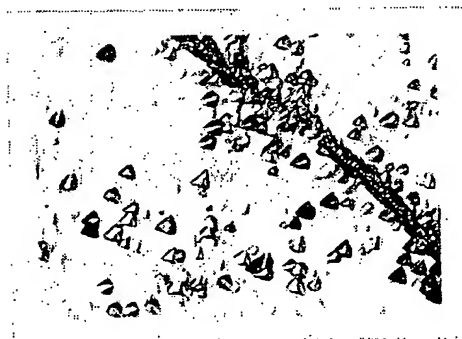
代理人 山本 亮一
弁理士



第3図



第4図



BEST AVAILABLE COPY